

ИССЛЕДОВАНИЕ ВИДОВОГО СОСТАВА МИКОБИОТЫ, ВЫДЕЛЕННОЙ С ПОВЕРХНОСТИ ЦЕМЕНТНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА С АКТИВНОЙ МИНЕРАЛЬНОЙ ДОБАВКОЙ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ФТОРИСТЫМ И СЕРНОКИСЛЫМ НАТРИЕМ ПОСЛЕ СТАРЕНИЯ В МОРСКОЙ ВОДЕ

Ерофеев В.Т.¹, Карпушин С.Н.¹, Родин А.И.¹, Воронов П.В.¹, Федорцов А.П.¹, Смирнов В.Ф.², Смирнова О.Н.²

¹ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева», Саранск, e-mail: karpushin1990snk@mail.ru;

²ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского», Н. Новгород, e-mail: karpushin1990snk@mail.ru

В данной работе рассматривается задача установления видового состава микобиоты, контаминирующей поверхность цементных композитов при выдерживании в условиях воздействия климатических факторов. Исследования выполнены в г. Новороссийск. Проведены исследования влияния климатических факторов (старение в морской воде) на видовой состав микроорганизмов. Экспериментально доказано изменение видового состава микобиоты, выделенной с поверхности цементных композитов, модифицированных сернокислым натрием и фтористым натрием в зависимости от количества введенного активного наполнителя, двухводного гипса и биоцидных добавок. Показано, что поверхность образцов цементных композитов, модифицированных биоцидной добавкой, контаминирована значительно меньшим количеством микроорганизмов, чем образцы, изготовленные на рядовом портландцементе. Показано, что видовой состав микроорганизмов, контаминирующих на поверхности образцов, изготовленных на основе портландцемента с добавлением фтористого и сернокислового натрия, не имеет существенных различий.

Ключевые слова: цементные композиты, биоцидный портландцемент, минеральная добавка, влажный климат, видовой состав микроорганизмов, биоцидная добавка.

OF THE SPECIES COMPOSITION MYCOFLORA ISOLATED FROM THE CEMENTATIOUS COMPOSITES BASED ON PORTLAND CEMENT WITH ACTIVE MINERAL SUPPLEMENTS, FLUORIDE-MODIFIED AND SODIUM SULFATE AFTER AGING IN SEAWATER

Erofeev V.T.¹, Karpushin S.N.¹, Rodin A.I.¹, Voronov P.V.¹, Fedortsov A.P.¹, Smirnov V.F.², Smirnova O.N.²

¹Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education "National Research Ogarev Mordovia State University", Saransk, e-mail:karpushin1990snk@mail.ru;

²Federal state Autonomous educational institution of higher professional education "National research Nizhny Novgorod State University N.I. Lobachevsky", N.Novgorod, e-mail:karpushin1990snk@mail.ru.

In this paper, the problem of establishing the species composition of mycobiota, which contaminate the surface of cement composites when exposed to climatic factors, is considered. The research was carried out in Novorossiysk. The influence of climatic factors (aging in sea water) on the species composition of microorganisms was studied. The change in the species composition of the mycobiota isolated from the surface of cement composites modified with sodium sulfate and sodium fluoride, depending on the amount of active filler introduced, two-water gypsum and biocidal additives, has been experimentally proven. It is shown that the surface of samples of cement composites modified with a biocidal additive is contaminated with a much smaller number of microorganisms than those made on ordinary Portland cement. It has been shown that the species composition of microorganisms contaminating the surface of samples made of Portland cement with addition of fluoride and sodium sulfate does not have Significant differences.

Keywords: cement composites, biocidal portland cement, mineral supplement, humid climate, species composition of microorganisms biocidal additive.

Композиционные строительные материалы на основе цементных вяжущих являются наиболее используемыми в современном строительстве. При этом более значительная доля

данных материалов приходится на бетон и железобетон, которые используются при строительстве промышленных и гражданских зданий, транспортных и других сооружений. В процессе эксплуатации конструкции из бетона и железобетона испытывают негативное воздействие различных факторов: атмосферных, технологических и т.д. Во многих зданиях и сооружениях наряду с физическими и химическими воздействиями конструкции могут подвергаться микробиологическим повреждениям [3, 4, 5, 8]. Опасность биоповреждений увеличивается при повышенной влажности окружающей среды, а также при контакте материалов с агрессивной средой [3]. Биоповреждения усиливаются при старении материалов и изделий [5]. В сооружениях морского побережья (причалы, опускные колодцы и т.д.) конструкции подвергаются воздействию морской воды, солевого тумана, повышенной влажности, ультрафиолетового излучения. В зависимости от климатических условий, изменяющихся от времени года, географического расположения объектов, степень воздействия отдельных факторов является различной. В одном случае конструкции подвергаются в большей степени воздействию ультрафиолетового облучения, в другом – морской воды. В этой связи установление процессов старения и микробиологическое обрастание бетона представляет значительный интерес.

В данной статье приводятся результаты исследований цементных композитов на основе вяжущих материалов с активными добавками после старения в морской воде. Оценка обрастаемости микроорганизмами осуществляли при последующем выдерживании их на открытой площадке Черноморского побережья (г. Новороссийск). Является известным, что действие различных климатических факторов приводит к изменению состава и структуры строительных материалов [1]. В этих условиях также изменяется видовой состав микроорганизмов, участвующих в деструктивных процессах [1, 2, 7]. Поэтому важным явилось проведение исследований по выявлению изменений видовой состава микробиоты на поверхности цементных композитов в зависимости от их состава.

Составы для проведения эксперимента включали в себя портландцементный клинкер; двуводный гипс; наполнитель – зола-уноса Красноярской ТЭЦ-3; биоцидные добавки – сернокислый натрий, фтористый натрий. Водоцементное отношение в составах композиций устанавливалось по показателю нормальной густоты цементного теста. Содержание портландцемента в составах принималось постоянным, а количество других компонентов варьировалось. Для этого использовались исследуемые составы с различным содержанием сернокислого и фтористого натрия, двуводного гипса, золы-уноса приведены в табл. 1.

Исследуемые составы были разделены на четыре группы:

- составы на портландцементе;
- составы на портландцементе с активной минеральной добавкой;

- составы на портландцементе с биоцидной добавкой;
- составы на портландцементе с активной минеральной и биоцидной добавками.

С целью выявления потенциальных биодеструкторов вяжущих после выдерживания в условиях старения в морской воде с последующим выдерживанием на открытой площадке, были проведены исследования по определению видового состава микроорганизмов, заселяющих их. Задачей исследований являлось установление количества родов грибов из присутствующих в воздухе, способных использовать вяжущие вещества в качестве источника питания, а также определение конкретных видов – представителей данного рода.

Таблица 1

Составы цементных композиций, принятые для испытаний

№ состава	Составы, модифицированные сернокислым натрием			В/Ц, %	Составы, модифицированные сернокислым натрием			В/Ц, %
	Содержание двуводного гипса, мас. ч. на 100 мас. ч. клинкера	Содержание золы-уноса, мас. ч. на 100 мас. ч. цемента	Содержание Na ₂ SO ₄ , мас. ч. на 100 мас. ч. клинкера		Содержание двуводного гипса, мас. ч. на 100 мас. ч. клинкера	Содержание золы-уноса, мас. ч. на 100 мас. ч. цемента	Содержание NaF, мас. ч. на 100 мас. ч. клинкера	
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	6,0	0	0	25,00	6,0	0	0	25,00
2	8,6	0	0	25,00	8,6	0	0	25,00
3	11,2	0	0	25,00	11,2	0	0	25,00
4	6,0	10	0	25,25	6,0	10	0	25,25
5	6,0	20	0	26,00	6,0	20	0	26,00
6	8,6	10	0	25,50	8,6	10	0	25,50
7	8,6	20	0	25,50	8,6	20	0	25,50
8	11,2	10	0	25,00	11,2	10	0	25,00
9	11,2	20	0	25,00	11,2	20	0	25,00
10	6,0	0	3,5	24,00	6,0	0	2,0	24,00
11	6,0	0	7,0	24,50	6,0	0	4,0	23,50
12	8,6	0	3,5	23,25	8,6	0	2,0	23,75
13	8,6	0	7,0	23,00	8,6	0	4,0	23,50
14	11,2	0	3,5	22,50	11,2	0	2,0	23,00
15	11,2	0	7,0	23,50	11,2	0	4,0	22,75
16	6,0	10	3,5	24,00	6,0	10	2,0	24,00
17	6,0	10	7,0	23,50	6,0	10	4,0	23,75
18	6,0	20	3,5	24,25	6,0	20	2,0	24,50
19	6,0	20	7,0	25,00	6,0	20	4,0	24,00
20	8,6	10	3,5	23,00	8,6	10	2,0	23,50
21	8,6	10	7,0	23,50	8,6	10	4,0	23,75

22	8,6	20	3,5	23,50	8,6	20	2,0	24,00
23	8,6	20	7,0	23,75	8,6	20	4,0	23,75
24	11,2	10	3,5	23,50	11,2	10	2,0	23,50
25	11,2	10	7,0	23,00	11,2	10	4,0	22,50
26	11,2	20	3,5	23,50	11,2	20	2,0	24,00
27	11,2	20	7,0	22,75	11,2	20	4,0	23,75

Образцы в пятикратной повторности выдерживали в морской воде у Черного моря. После выдерживания образцов в морской воде и 3-х суток на открытой площадке проводилась идентификация микромицетов, присутствующих на поверхности образцов. Идентификация проводилась на основании их морфолого-культурных особенностей, используя определители: К.Б. Рейпер, С.А. Том (Raper, Thorn, 1949); К.Б. Райпер, Д.И. Фенел (Raper, Fennel, 1965); Н.М. Пидопличко (1971); К. Донш, В. Гаме (Donch, Gams, 1980), [6,10,11].

Таблица 2

Видовой состав мицелиальных грибов на поверхности композитов, модифицированных сернокислым натрием (по Kirk P.M. et al., 2008)

№ состава	Видовой состав микроорганизмов на поверхности образцов на открытой площадке после старения в морской воде	Общее количество видов грибов / количество родов
1	2	3
1	<i>F.moniliforme</i>	1/1
2	<i>Alt. alternata, Asp.oryzae, F.moniliforme, F.sambucinum</i>	4/3
3	<i>F.moniliforme</i>	1/1
4	<i>Clad.herbarum, F.moniliforme, P.claviforme</i>	3/3
5	<i>Cl.elatum, F.moniliforme</i>	2/2
6	<i>Alt.brassicae, G.roserum, F.moniliforme</i>	3/3
7	<i>Asp.oryzae, Botr.piluliferum, Ch.dolichotrichum</i>	3/3
8	<i>F.moniliforme</i>	1/1
9	<i>F.moniliforme</i>	1/1
10	<i>Cl.elatum, F.moniliforme</i>	2/2
11	<i>Alt.brassicae, Asp.clavatus, Cl.elatum, P.chrysogenum</i>	4/4
12	<i>Asp.versicolor, Ch.dolichotrichum, Cl.elatum, F.moniliforme, P.variabile, Vert.tenerum</i>	6/6
13	<i>Botr.piluliferum, Cl.elatum, F.moniliforme</i>	3/3
14	<i>Asp.niger, Cl.herbarum, F.moniliforme</i>	3/3
15	<i>Gl.roserum</i>	1/1
16	<i>Botr.piluliferum, Ch.dolichotrichum, Cl.herbarum</i>	3/3
17	-	0/0
18	<i>Cl.macrocarpum, Cl.herbarum, F.moniliforme</i>	3/2
19	<i>Alt.alternata, Cl.macrocarpum</i>	2/2
20	<i>Alt.brassicae, Asp.fumigatus, Cl.herbarum, F.moniliforme, P.variabile</i>	5/5

21	<i>Asp. fumigatus, F.moniliforme</i>	2/2
22	<i>Alt.pluriseptata, Ch.dolichotrichum</i>	2/2
23	<i>G.roserum</i>	1/1
24	<i>Alt.pluriseptata, Botr.piluliferum, G.roserum</i>	3/3
25	<i>Alt.pluriseptata, G.roserum</i>	2/2
26	<i>Asp.niger, P.claviforme</i>	2/2
27	<i>F.moniliforme, P.chrysogenum</i>	2/2

Испытания проводились с ноября 2013 г. по февраль 2014 г. Видовой состав микроорганизмов на поверхности образцов, модифицированных сернокислым натрием после 3,5 месяцев старения в морской воде и затем 3-х суточного выдерживания на открытой площадке, представлен в табл. 2.

Видовой состав микроорганизмов на поверхности образцов, модифицированных фтористым натрием после 4-х месяцев старения в морской воде и затем 3-х суточного выдерживания на открытой площадке, представлен в табл. 3.

Таблица 3

Видовой состав мицелиальных грибов на поверхности композитов, модифицированных фтористым натрием (по Kirk P.M. et al., 2008)

№ состава	Видовой состав микроорганизмов на поверхности образцов на открытой площадке после старения в морской воде	Общее количество видов грибов / количество родов
1	2	3
1	<i>Ch.dolichotrichum, Cl. herbarum, F.moniliforme</i>	3/3
2	<i>Cl.elatum, Cl.herbarum, F.moniliforme</i>	3/2
3	<i>Alt.alternata, Alt.brassicae, F.moniliforme</i>	3/2
4	<i>Alt.brassicae, Ch.dolichotrichum, Cl.herbarum, F.moniliforme</i>	4/4
5	<i>Asp.niger, Cl.macrocarpum, F.moniliforme</i>	3/3
6	<i>F.moniliforme</i>	1/1
7	<i>Alt.alternata, Alt.brassicae, F.moniliforme</i>	3/2
8	<i>Cl.elatum, Cl. herbarum</i>	2/1
9	<i>Cl.elatum, Cl.herbarum, F.moniliforme, P.claviforme, P.cyclopium</i>	5/3
10	<i>Alt.brassicae, F.moniliforme</i>	2/2
11	<i>P.claviforme, F.moniliforme</i>	2/2
12	<i>Asp.niger, Cl.elatum, Cl.herbarum</i>	3/2
13	<i>Alt.brassicae, P. nigricans</i>	2/2
14	<i>Alt.brassicae, Cl.elatum, Ch.dolichotrichum, M.corticola</i>	4/4
15	<i>F.moniliforme, P.chrysogenum</i>	2/2
16	<i>Alt.alternata, Alt.brassicae, P. nigricans</i>	3/2
17	<i>Ch.dolichotrichum, P.claviforme, P.cyclopium, P. nigricans</i>	4/2
18	<i>Alt.alternata, Alt.brassicae, Ch.dolichotrichum, Cl.herbarum, F.moniliforme</i>	5/4
19	<i>Cl.herbarum, P.claviforme</i>	2/2

20	<i>Cl.herbarum, F.moniliforme</i>	2/2
21	<i>Ch.dolichotrichum, Cl.elatum, Cl.herbarum, P.claviforme</i>	4/3
22	<i>P.claviforme, P.chrysogenum, F.moniliforme</i>	3/2
23	<i>Alt.alternata, Alt.brassicae, Ch.dolichotrichum, F.moniliforme</i>	4/3
24	<i>Alt.alternata, Alt.brassicae, Ch.dolichotrichum, Cl.herbarum, F.moniliforme</i>	5/4
25	<i>Alt.brassicae, Ch.dolichotrichum</i>	2/2
26	<i>F.moniliforme</i>	1/1
27	<i>Cl.elatum, P.claviforme, P.cyclopium</i>	3/2

По полученным в табл. 2 данным, после 3,5 месяцев старения образцов в морской воде и затем вынесенных на открытую площадку на поверхности композитов, модифицированных сернокислым натрием, можно выделить 20 видов микромицетов: 3 вида рода *Alternaria* (*Alt.alternata*, *Alt.brassicae*, *Alt.pluriseptata*), 5 вида рода *Aspergillus* (*Asp.clavatus*, *Asp. fumigates*, *Asp.niger*, *Asp.oryzae*, *Asp.versicolor*), 2 вида рода *Fusarium* (*F.moliniforme*, *F.sambucinum*), 1 вид рода *Botryotrichum* (*Botr.piluliferum*), 1 вид рода *Gliocladium* (*G.roserum*), 3 вида рода *Cladosporium* (*Cl.herbarum*, *Cl.elatum*, *Cl.macrocarpum*), 1 вид рода *Chaetomium* (*Ch. dolichotrichum*), 3 вида рода *Penicillium* (*P.claviforme*, *P.chrysogenum*, *P.variable*), 1 вид рода *Verticillium* (*V.tenerum*). Таким образом, результаты исследований показали преобладание среди вышеуказанных контаминантов грибов рода *Alternaria*, рода *Cladosporium*, рода *Fusarium*, рода *Aspergillus*. Обнаруженные микромицеты представлены небольшими колониями. На поверхности композитов на биоцидных цементах после трех месяцев испытаний в морской воде выявлено наименьшее количество мицелиальных грибов, в особенности в составах с содержанием 7 мас. ч. Na_2SO_4 на 100 мас. ч клинкера. На поверхности композитов на биоцидном цементе состава 100 мас. ч. клинкера, 6 мас. ч. $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 7 мас. ч. Na_2SO_4 , 10 мас. ч. золы-уноса ни одного вида мицелиальных грибов выявлено не было [9].

В табл. 3 показан видовой состав микромицетов, контаминирующих поверхность цементных композиций, модифицированных фтористым натрием и выдержанных в условиях старения морской воды с последующим выдерживанием их на открытой площадке. Всего представлено 15 видов микромицетов: 2 вида рода *Alternaria* (*Alt.alternata*, *Alt.brassicae*), 2 вида рода *Aspergillus* (*Asp.niger*, *Asp.oryzae*), 2 вида рода *Fusarium* (*F.moliniforme*, *F.sambucinum*), 1 вид рода *Botryotrichum* (*Botr.piluliferum*), 1 вид рода *Gliocladium* (*G.roserum*), 2 вида рода *Cladosporium* (*Cl.herbarum*, *Cl.elatum*), 1 вид рода *Chaetomium* (*Ch.dolichotrichum*), 4 вида рода *Penicillium* (*P.claviforme*, *P.chrysogenum*, *P.cyclopium*, *P.nigricans*), 1 вид рода *Mucor* (*M.corticola*). Обнаруженные микромицеты также представлены небольшими колониями. В результате проведенных исследований получены следующие результаты: на поверхности композитов полностью отсутствует род *Verticillium*,

и, напротив, появился новый род вида *Mucor* (*M.corticola*), а также 2 вида рода *Penicillium* (*P.cyclopium*, *P.nigricans*). Исчезли следующие виды микромицетов: *Alt.pluriseptata*, *Asp.clavatus*, *Asp.fumigates*, *Cl.macrocarpum*, *P.variable*. На поверхности композитов на биоцидном цементе состава 100 мас. ч. клинкера, 11,2 мас. ч. $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 4 мас. ч. NaF , 20 мас. ч. золы-уноса выявлено наименьшее количество видов мицелиальных грибов.

В этой связи применение биоцидных вяжущих с активной минеральной добавкой в условиях воздействия морской воды является наиболее предпочтительным, т. к. в этом случае наряду с повышением долговечности конструкций и изделий улучшается экологическая ситуация.

Выводы

1. Установлен видовой состав микроорганизмов, контаминирующих поверхность цементных композитов при выдерживании образцов в условиях открытой площадки после старения в морской воде.

2. В результате проведенных исследований установлено, что среди выделенных с поверхности композитов грибов-деструкторов встречаются условно-патогенные штаммы, способные вызывать различные заболевания человека. Так, микромицеты *Raecilomyces variotii*, *Penicillium cyclopium* и *Alternaria solani* являются возбудителями микотоксикозов, споры *Alternaria* оказывают высокое аллергенное воздействие на органы дыхания, *Aspergillus ustus* может вызвать бронхомикозы. Гриб *Penicillium chrysogenum* способен вызывать микозы селезенки, почек, сердца, кожи; воспаления уха, поражения языка и глаз. Гриб *Aspergillus niger* вызывает микозы легочной и сердечно-сосудистой системы, церебральные микозы, отомикозы, микотоксикозы, аллергозы.

3. Выявлено, что наиболее часто на поверхности цементных композитов встречались грибы р.р. *Cladosporium*, *Fusarium*, *Alternaria*, *Aspergillus* и *Penicillium*. Представители видов этих грибов являются активными биодегрантами и способны вызывать разрушение различных строительных материалов как на минеральной, так и на полимерной основе.

3. Выявлено изменение видового состава микроорганизмов, контаминирующих поверхность цементных композиций в зависимости от вида биоцидной добавки, количественного содержания наполнителя и биоцидной добавки.

4. Показано, что поверхность образцов цементных композитов, модифицированных биоцидной добавкой, контаминирована значительно меньшим количеством микроорганизмов, чем образцы, изготовленные на рядовом портландцементе.

5. Показано, что видовой состав микроорганизмов, контаминирующих поверхность образцов, изготовленных на основе портландцемента с добавлением фтористого и сернокислого натрия, не имеет существенных различий.

Список литературы

1. Биологическая и климатическая стойкость цементных композитов / В.Т. Ерофеев, А. И. Родин, А.В. Дергунова, Е.Н. Сураева, В.Ф. Смирнов, А.Д. Богатов, С.В. Казначеев, С.Н. Карпушин // *Academia. Архитектура и строительство*. – 2016. – № 3. – С. 119-126.
2. Биоповреждения в строительстве / Ф.М. Иванов, С.Н. Горшин, Дж. Уайт [и др.]: под ред. Ф.М. Иванова, С.Н. Горшина. – М.: Стройиздат, 1984. – 320 с.
3. Туркова З.А. Микрофлора материалов на минеральной основе и вероятные механизмы их разрушения / З.А. Туркова // *Микология и фитопатология*. – 1974. – Т. 8, вып. 3. – С. 219–226.
4. Биоповреждения: учеб. пособие для биол. специальностей вузов / под ред. В.Ф. Ильичева. – М.: Высш. шк., 1987. – 352 с.
5. Микробиологическое разрушение материалов. Учебное пособие для студентов, обучающихся по направлению 270100 «Строительство» / [В.Т. Ерофеев и др.]; под общ. ред. В.Т. Ерофеева и В.Ф. Смирнова. – Москва, 2008. – 128 с.
6. Пидопличко Н.М., Милко А.А. Атлас мукоральных грибов / Н.М. Пидопличко, А.А. Милко. – Киев: Наукова думка, 1971. – 115 с.
7. Стойкость цементных композитов на биоцидном портландцементе с активной минеральной добавкой в условиях воздействия модельной среды бактерий / В.Т. Ерофеев, В. И. Калашников, В.Ф. Смирнов [и др.]// *Промышленное и гражданское строительство*. – 2016. – № 1. – С. 11-17.
8. Строганов В.Ф. Биоповреждение строительных материалов / В.Ф. Строганов, Е.В. Сагадеев // *Строительные материалы*. – 2015. – № 5. – С. 5–9.
9. Установление видового состава микобиоты, контаминирующей на поверхности цементных композитов на портландцементе с активной минеральной добавкой при выдерживании в условиях черноморского побережья / С.Н. Карпушин, А.М. Красноглазов, А.Ю. Челмакин, А.А. Головин, О.О. Артамонова, К.Х. Манерова, Е.А. Лашманов, А.А. Чуваткин // *Композиционные строительные материалы: теория и практика. Сборник статей Международной научно-технической конференции* / под ред. В.И. Калашникова. – 2015. – С. 68-73.
10. Domsh K.H., Gams W., Anderson T.H. *Compendium of soil fungi*. London: Acad. Press, 1980. – Vol. 1. – 859 p.
11. Raper K.B., Thom C. *Manual of the Penicillia*. – New York; London: Hafner publishing Co., 1949. – 875 p.